



TITLE:

Open Quantum Dynamical Theory of
Thermodynamics under Non-Perturbative
Conditions: Entropy Production and Non-
Equilibrium Work(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Sakamoto, Souichi

CITATION:

Sakamoto, Souichi. Open Quantum Dynamical Theory of Thermodynamics under Non-Perturbative Conditions: Entropy Production and Non-Equilibrium Work. 京都大学, 2021, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2021-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k23028>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

学位論文の要約

題目 Open Quantum Dynamical Theory of Thermodynamics under Non-Perturbative
Conditions: Entropy Production and Non-Equilibrium Work

(非摂動環境下における熱力学の量子開放系による動的な研究: エントロピー生成と非平衡仕事への応用)

氏名 坂本 想一

序論

現実において、興味ある物理系は溶媒やタンパク質といった系を取り囲む自由度(以下熱浴)と絶えず相互作用している。熱浴は散逸や揺らぎという形で系の動的な振る舞いに本質的な役割を果たし、しばしば非自明な効果を引き起こすことが知られている。近年の実験技術の進歩により一原子、一分子の操作が可能となり、ミクロな自由度を持つ系の動力学に関心がもたれるようになった。マクロな自由度を持つ系とは異なり、多くの場合、そのような系は熱浴と強く相互作用し、また熱揺らぎが系に与える効果が重要な役割を果たす。古典力学に従う系や熱的に孤立した系に関しては、揺らぎの定理などの普遍的な関係式が実験、理論の両側面から検証されており、熱揺らぎと非平衡ダイナミクスとの関係や熱力学第二法則が論じられている。一方量子開放系において、熱浴との相互作用を非摂動で扱う理論は限られており、熱浴との相互作用を摂動で取り扱う研究が一般的であった。そのため外部からの力学操作の可逆性や熱揺らぎに関して熱浴が果たす役割は依然として十分理解されていない。本学位論文では熱浴と任意の結合強度で相互作用し、外場に駆動される量子系を考えた。この系に対して、エントロピー生成と Jarzynski 等式を論じた。以下その詳細を述べる。

1. 量子系におけるエントロピー生成の数値シミュレーション

従来量子系のエントロピーには von Neumann エントロピーが用いられ、系と熱浴の初期状態が分離した積状態で与えられる場合に、熱力学第二法則が成立するとされてきた。しかしながら積状態を全系の状態として考えることが可能であるのは系と熱浴の相互作用が非常に弱い場合のみであり、熱浴の効果を摂動で取り扱う非常に限られた条件下でしか適用できないことが予想される。実際、系と熱浴の相互作用を含んだ熱平衡分布が初期状態ならば、von Neumann エントロピーによって定式化された熱力学第二法則

は破れることが近年明らかになった。本学位論文では、系と熱浴の相互作用が強い場合にも熱力学第二法則と整合性の取ることができる熱力学量の定義を量子開放系の枠組みに基づいて与え、数値計算によってそれを確かめた。また本学位論文で定義したエントロピー生成と先行研究で用いられてきた von Neumann エントロピーを用いたエントロピー生成を数値計算して両者を比較した。その結果、本研究で定義したエントロピー生成は任意の熱浴との結合強度に対して正の値を取った一方で、von Neumann エントロピーを用いたエントロピー生成は結合強度が強くなると容易く負の値を取る事が確認された。両エントロピー生成の差の由来について検証するため、系のエントロピー変化と熱を両エントロピー生成の定義に基づいて計算、比較した。これらにより、エントロピー生成の差は系のエントロピー変化の差から来るのではなく、熱の定義の差から来ることを明らかにした。また、熱の二つの定義において、熱浴との相互作用が果たす役割について論じた。

2. 非平衡仕事に関する量子開放系の理論

古典統計力学において準静的な力学操作でなくとも、仕事の統計と自由エネルギー変化には一定の関係があることが理論、実験の両方から確かめられており、Jarzynski 等式と呼ばれている。Jarzynski 等式は熱的に孤立した量子系において古典と同様の式が成立することが証明されているが、量子開放系における定式化は未だ方向性すら分かっていない。本学位論文では古典的な Jarzynski 等式を参考に、量子開放系の枠組みに基づいて仕事の特性関数を表す式を定義し、運動方程式を導出した。また特性関数と 1. で定義した自由エネルギー変化に関して数値計算を行い、両者の関係を論じた。その結果、本研究で与えた特性関数は高温の場合、古典的な Jarzynski 等式と同様の関係式を短時間ならば近似的に再現するが、低温においては同等式を近似的にすら再現できないことを明らかにし、原因について論じた。